

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/123019 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/135**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005144

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Mai 2005 (12.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 030 177.8 22. Juni 2004 (22.06.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÖFFKES, Horst**  
[DE/DE]; Carlo-Schmid-Straße 113, 40595 Düsseldorf  
(DE). **GROSS, Wibke** [DE/DE]; Viersener Str. 23, 40549  
Düsseldorf (DE). **MUCHA, Thomas** [DE/DE]; Gluckstr.  
3, 40724 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** AGENTS FOR THE SIMULTANEOUS DYEING AND BLEACHING OF KERATIN-CONTAINING FIBERS

(54) **Bezeichnung:** MITTEL ZUM GLEICHZEITIGEN FÄRBen UND AUFHELLEN VON KERATINHALTIGEN FASERN

(57) **Abstract:** Disclosed are agents for simultaneously dyeing and bleaching human hair. Said agents contain at least one substan-  
tive hair dye and/or at least one initial oxidation dye product as well as at least one carbonic acid monoester and/or a carbonic acid  
monoamide.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren offenbart,  
die mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt sowie mindestens einen  
Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid enthalten.



WO 2005/123019 A1

"Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von keratinhaltigen Fasern"

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren Haarfärbemittel auf Basis von direktziehenden Farbstoffen und/oder Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten, das gegenüber herkömmlichen Haarfärbemitteln sowohl eine brillantere Färbung als auch eine bessere Aufhellung des Haares bewirkt.

Konventionelle Haarfärbemittel bestehen in der Regel aus mindestens einer Entwickler- und mindestens einer Kupplersubstanz und enthalten ggf. noch direktziehende Farbstoffe als Nuanceure. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazol-5-on, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintritt.

Vor ihrer Anwendung auf menschliches Haar werden Haarfärbemittel mit Oxidationsfarbstoffvorprodukten mit verdünnter wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt. Die Einwirkungsdauer auf dem Haar zur Erzielung einer vollständigen Ausfärbung liegt zwischen etwa 30 und 40 Minuten. Es ist naheliegend, daß bei den Benutzern dieser Haarfärbemittel ein Bedürfnis besteht, diese Einwirkungszeit zu verringern.

Gleichzeitig besteht auch vielfach der Wunsch, zusammen mit der Haarfärbung auch eine Aufhellung des zu färbenden Haares, die sich auch als erhöhter Glanz bemerkbar macht, zu erreichen.

Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von keratinhaltigen Fasern sind aus der DE 43 31 136 A1 bekannt. Die dort offenbarten Mittel enthalten mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie mindestens ein näher definiertes Metallsalz und mindestens eine Ammoniumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbamat, enthält und weist, nach dem Vermischen mit einem Oxidationsmittel, in der gebrauchsfertigen Mischung einen pH-Wert zwischen 8 und 11 auf.

Es bestand weiter das Bedürfnis, Haarfärbe- und Aufhellmittel dahingehend zu verbessern, daß intensivere, kräftigere und brillantere Farben erhalten werden und gleichzeitig die Einwirkzeit verkürzt wird, beispielsweise indem die Oxidationsreaktion beschleunigt wird.

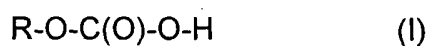
Es wurde nun gefunden, daß der Zusatz von Kohlensäuremonoestern und/oder Kohlensäuremonoamiden zu Haarfärbe- und Aufhellmitteln die genannten Vorteile bietet.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, das mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid enthält.

Unter keratinhaltigen Fasern werden im Rahmen dieser Anmeldung Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden. Obwohl die erfindungsgemäßen Färbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Erfindungsgemäße Mittel enthalten neben mindestens einem Farbstoff bzw. Farbstoffvorläufer mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder mindestens ein Kohlensäuremonoamid. Diese Substanzen werden nachfolgend detailliert beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Kohlensäuremonoester der Formel (I)

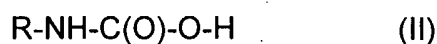


enthalten, in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

In Formel (I) steht R vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, wobei als Substituenten bevorzugt Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Sulfonsäuregruppen oder Halogene in Frage kommen. Weitere Bevorzugte Reste R sind Phenyl- und Benzylreste sowie weiter substituierte Vertreter. Besonders bevorzugt steht R für eine C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe. Beispiele für erfindungsgemäße C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl und Hexyl.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (I) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Alternativ zum Kohlensäuremonoester oder in Verbindung mit ihm können die erfindungsgemäßen Mittel Kohlensäuremonoamide enthalten. Hier sind erfindungsgemäß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Kohlensäuremonoamid der Formel (II)



enthält, in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

In Formel (II) steht R vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, wobei als Substituenten bevorzugt Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Sulfonsäuregruppen oder Halogene in Frage kommen. Weitere Bevorzugte Reste R sind Phenyl- und Benzylreste sowie weiter substituierte Vertreter. Besonders bevorzugt steht R für eine C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe. Beispiele für erfindungsgemäße C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl und Hexyl.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (II) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Das acide H-Atom des Kohlensäuremonoesters bzw. -monoamids kann auch in neutralisierter Form vorliegen, d.h. es können erfindungsgemäß auch Salze von Kohlensäuremonoestern bzw. Kohlensäuremonoamiden eingesetzt werden. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die den Kohlensäuremonoester bzw. das Kohlensäuremonoamid in ganz oder teilweise neutralisierter Form,

vorzugsweise in Form seines Alkalimetall-, Ammonium-, Erdalkalimetall- oder Aluminiumsalzes und insbesondere in Form seines Natriumsalzes, enthalten.

Unabhängig davon, ob die erfindungsgemäßen Mittel einen oder mehrere Kohlensäuremonoester und/oder ein oder mehrere Kohlensäuremonoamide enthalten, sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die den bzw. die Kohlensäuremonoester und/oder Kohlensäuremonoamide in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.%, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.% und insbesondere von 5 bis 12 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Neben den erfindungsgemäß enthaltenen Kohlensäuremonoestern und/oder Kohlensäureamiden, die vorzugsweise durch die Formeln (I) oder (II) wiedergegeben werden, können die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Farbstoffvorprodukte enthalten.

Erfindungsgemäße Mittel, die zusätzlich mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp und/gegebenenfalls mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp enthalten, sind dabei bevorzugt.

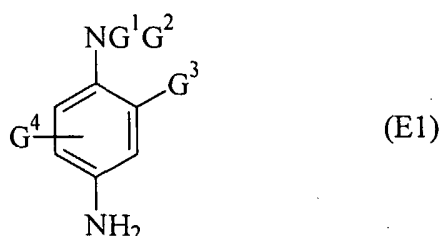
Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Färbemitteln einsetzbaren weiteren Farbstoffvorprodukte unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können als weitere Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kuppler-Typ, und
- Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält das Färbemittel weiterhin mindestens eine Entwicklerkomponente. Als Entwicklerkomponenten werden

üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterozyklische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G² steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Acetylaminoalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Mesyaminoalkoxyrest oder einen C₁- bis C₄-Carbamoylaminoalkoxyrest;

- $G^4$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest oder
- wenn  $G^3$  und  $G^4$  in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende  $\alpha,\omega$ -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (E1) sind insbesondere die Aminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monoalkylaminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Dialkylaminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Trialkylammoniumgruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

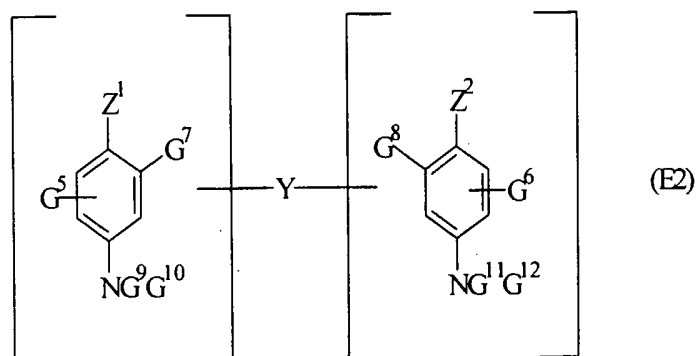
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-( $\alpha,\beta$ -Dihydroxyethyl)-p-

phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-( $\alpha,\beta$ -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbemitteln gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder  $NH_2$ -Rest, der gegebenenfalls durch einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, durch einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest,

mit den Maßgaben, dass

- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

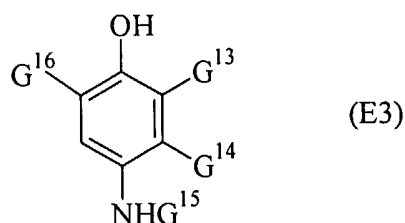
Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-

bis-(4-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethyldiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenyldiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

- $G^{13}$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylrest, einen Hydroxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylaminorest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl-( $C_1$ -bis  $C_4$ )-

aminoalkylrest oder einen (Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylamino)-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, und

- G<sup>14</sup> steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Cyanoalkylrest,
- G<sup>15</sup> steht für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G<sup>16</sup> steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-( $\alpha$ -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-( $\alpha,\beta$ -dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-( $\alpha,\beta$ -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

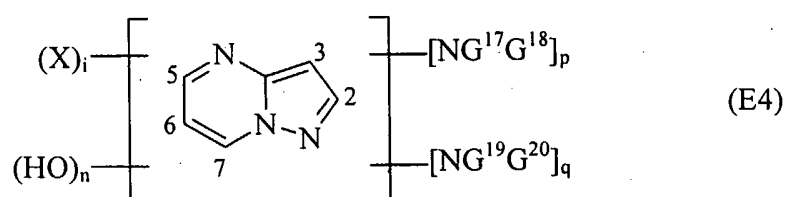
Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterozyklischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen 2,5-Diaminopyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 2-( $\beta$ -Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diaminopyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-( $\alpha$ -aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



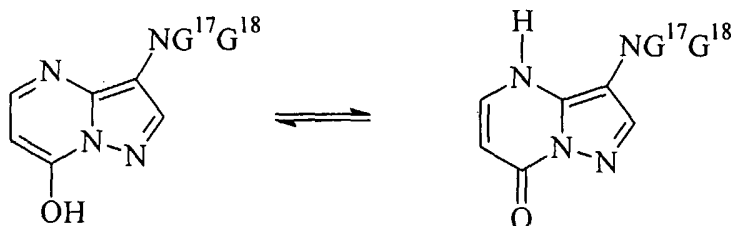
wobei:

- $G^{17}$ ,  $G^{18}$ ,  $G^{19}$  und  $G^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $(C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen  $(C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkylamino- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen Di- $[(C_1$ - bis  $C_4$ )-alkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-[Hydroxyalkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylrest, einen  $(C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkylamino- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen Di- $[(C_1$ - bis  $C_4$ )-alkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(C_1$ - bis  $C_4$ -hydroxyalkyl)aminoalkylrest, einen Aminorest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl- oder Di- $(C_1$ - bis  $C_4$ -hydroxyalkyl)aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,
- $i$  hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,

- p hat den Wert 0 oder 1,
  - q hat den Wert 0 oder 1 und
  - n hat den Wert 0 oder 1,
- mit der Maßgabe, dass
- die Summe aus  $p + q$  ungleich 0 ist,
  - wenn  $p + q$  gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen  $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$  und  $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$  belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
  - wenn  $p + q$  gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen  $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$  (oder  $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$ ) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;

- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomers Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens eine Kupplerkomponente.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

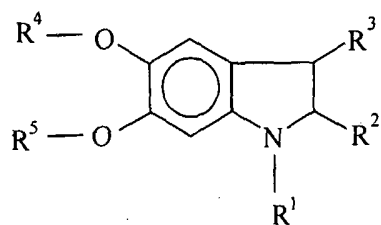
- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,

- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-3,4-methylendioxybenzol.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIIa),



(IIIa)

in der unabhängig voneinander

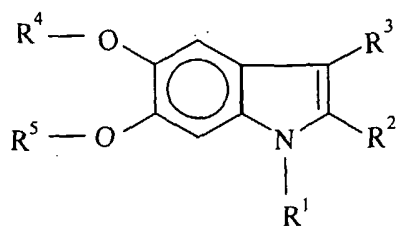
- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,
- $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,
- $R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und
- $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIIb),



(IIIb)

in der unabhängig voneinander

- R<sup>1</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe,
- R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R<sup>3</sup> steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R<sup>6</sup>, in der R<sup>6</sup> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und
- R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide,

eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Indolin- oder Indolderivat in Haarfärbemitteln in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid einzusetzen. Die Aminosäure ist vorteilhafterweise eine  $\alpha$ -Aminosäure; ganz besonders bevorzugte  $\alpha$ -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin, Serin und Histidin, insbesondere Arginin.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Farbstoffvorläufer aus den Gruppen der aromatischen und heteroaromatischen Diamine, Aminophenole, Naphthole, Polyphenole CH-aciden Kupplerkomponenten und ihrer Derivate in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Neben den erfindungsgemäß enthaltenen Kohlensäuremonoestern und/oder Kohlensäureamiden, die vorzugsweise durch die Formeln (I) oder (II) wiedergegeben werden, können die erfindungsgemäßen Färbemittel zur Nuancierung einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol,

2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Entsprechende erfindungsgemäße Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens einen direktziehenden Farbstoff aus der Gruppe der kationischen (basischen) Farbstoffe, vorzugsweise Basic Blue 6, C.I.-No. 51,175; Basic Blue 7, C.I.-No. 42,595; Basic Blue 9, C.I.-No. 52,015; Basic Blue 26, C.I.-No. 44,045; Basic Blue 41, C.I.-No. 11,154; Basic Blue 99, C.I.-No. 56,059; Basic Brown 4, C.I.-No. 21,010; Basic Brown 16, C.I.-No. 12,250; Basic Brown 17, C.I.-No. 12,251; Basic Green 1, C.I.-No. 42,040; Basic Orange 31; Basic Red 2, C.I.-No. 50,240; Basic Red 22, C.I.-No. 11,055; Basic Red 46; Basic Red 51; Basic Red 76, C.I.-No. 12,245; Basic Violet 1, C.I.-No. 42,535; Basic Violet 2; Basic Violet 3, C.I.-No. 42,555; Basic Violet 10, C.I.-No. 45,170; Basic Violet 14, C.I.-No. 42,510; Basic Yellow 57, C.I.-No. 12,719; Basic Yellow 87 und/oder der anionischen (sauren) Farbstoffe, und/oder der nichtionischen Farbstoffe, vorzugsweise Acid Black 1, C.I.-No. 20,470; Acid Black 52; Acid Blue 7; Acid Blue 9, C.I.-No. 42,090; Acid Blue 74, C.I.-No. 73,015; Acid Red 18, C.I.-No. 16,255; Acid Red 23; Acid Red 27, C.I.-No. 16,185; Acid Red 33; Acid Red 52; Acid Red 87, C.I.-No. 45,380; Acid Red 92, C.I.-No. 45,410; Acid Orange 3; Acid Orange 7; Acid Violet 43, C.I.-No. 60,730; Acid Yellow 1, C.I.-No. 10,316; Acid Yellow 10; Acid Yellow 23, C.I.-No. 19,140; Acid Yellow 3, C.I.-No. 47,005; Acid Yellow 36; D&C Brown No. 1, C.I.-No. 20,170 (Acid Orange 24); D&C Green No. 5, C.I.-No. 61,570 (Acid Green G); D&C Orange No. 4, C.I.-No. 15,510 (Acid Orange II); D&C Orange No. 10, C. I.-No. 45,425 : 1 (Solvent Red 73); D&C Orange No. 11, C.I.-No. 45,425 (Acid Red 95); D&C Red No. 21, C.I.-No. 45,380 : 2 (Solvent Red 43); D&C Red No. 27, C.I.-No. 45,410 : 1 (Solvent Red 48); D&C

Red No. 33, C.I.-No. 17,200 (Acid Red 2A, Acid Red B); D&C Yellow No. 7, C. I.-No. 45,350 : 1 (Solvent Yellow 94); D&C Yellow No. 8, C.I.-No. 45,350 (Acid Yellow 73); FD& C Red No. 4, C.I.-No. 14,700 (Food Red 4); FD&C Yellow No. 6, C.I.-No. 15,985 (Food Yellow 3); Food Green 3; Pigment Red 57-1; Disperse Black 9; Disperse Blue 1; Disperse Blue 3; Disperse Violet 1; Disperse Violet 4; HC Orange 1; HC Red 1; HC Red 3; HC Red 13; HC Yellow 2; HC Yellow 4; Na-Pikramat; 1,4-Bis-(2'-hydroxyethyl)amino- 2-nitro-p-phenylendiamin; HC Yellow 5; HC Blue 2; HC Blue 12; 4-Amino-3-nitrophenol; HC Yellow 6; HC Yellow 12; 2-Nitro-1-(2'-hydroxyethyl)amino-4-methylbenzol; 2-Nitro-4-amino-diphenylamin-2-carbonsäure; 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol; HC Red BN; 6-Nitro-1,2,3,4-tetranitrochinoxalin; o-Nitro-p-phenylendiamin; p-Nitro-m-phenylendiamin; HC Red B 54; HC Red 10; HC Red 11; HC Red 13; 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-1-hydroxy-4,6-dinitrobenzol; 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure; 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol; 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon; 1-Propen-(4-amino-2-nitrophenyl)amin; Isatin; N-methylisatin; HC Violet 1; HC Violet 2; 4-Nitrophenyl-aminoethylharnstoff in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

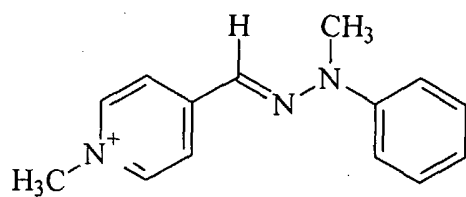
Unter den vorstehend genannten Farbstoffen sind einige Vertreter besonders bevorzugt, weshalb weiter bevorzugte erfindungsgemäße Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens einen Direktzieher, ausgewählt aus Basic Blue 7, Basic Blue 99, Basic Violet 14, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Orange 31, Basic Red 46, Basic Red 51, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Yellow 87, Acid Black 1, Acid Blue 7, Acid Violet 43, Acid Red 23, Acid Red 52, Acid Orange 7, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 36, Food Green 3, Pigment Red 57-1, Disperse Black 9, Disperse Blue 1, Disperse Blue 3, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, HC Orange 1, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Yellow 2, HC Yellow 4, Na-Pikramat, 1,4-Bis-(2'-hydroxyethyl)amino-2-nitro-p-phenylendiamin, HC Yellow 5, HC Blue 2, HC Blue 12, 4-Amino-3-nitrophenol,

HC Yellow 6, HC Yellow 12, 2-Nitro-1-(2'-hydroxyethyl)amino-4-methylbenzol, 2-Nitro-4-amino-diphenylamin-2-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Red BN; 6-Nitro-1,2,3,4-tetranitrochinoxalin, o-Nitro-p-phenylendiamin, p-Nitro-m-phenylendiamin, HC Red B 54, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-1-hydroxy-4,6-dinitrobenzol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, 1-Propen-(4-amino-2-nitrophenyl)amin, Isatin, N-Methylylisin, HC Violet 1, HC Violet 2, 4-Nitrophenyl-aminoethylharnstoff in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten, bevorzugt sind.

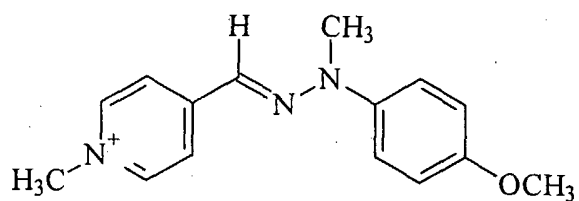
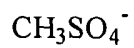
Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterozyklus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

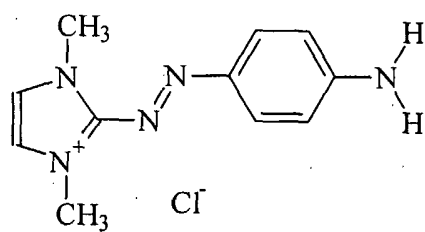
Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



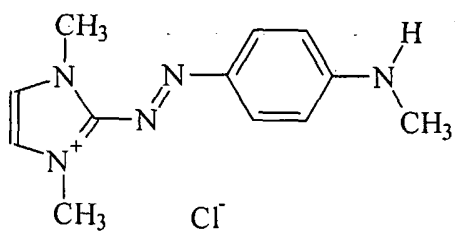
(DZ1)



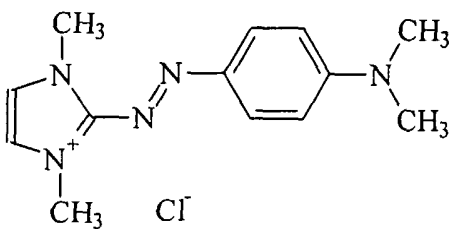
(DZ2)



(DZ3)

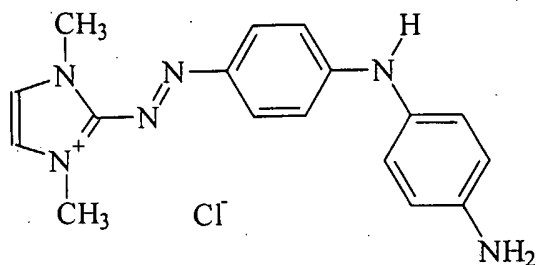


(DZ4)

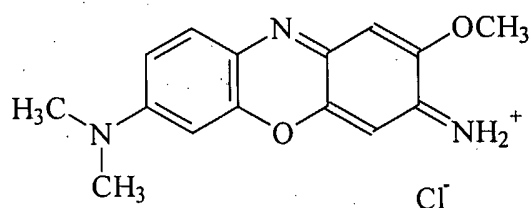


(DZ5)

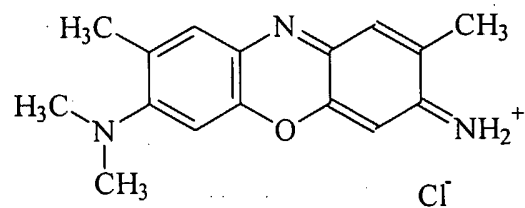




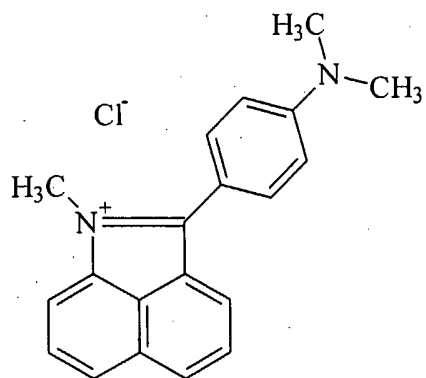
(DZ6)



(DZ7)



(DZ8)



(DZ9)

Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband

Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich eine Kombination aus Komponente

- A Verbindungen, die eine reaktive Carbonylgruppe enthalten mit Komponente
- B Verbindungen, ausgewählt aus (a) CH-aciden Verbindungen, (b) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, (c) Aminosäuren, (d) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden.

Erfindungsgemäße Verbindungen mit einer reaktiven Carbonylgruppe (im Folgenden auch reaktive Carbonylverbindungen oder Komponente A genannt) besitzen mindestens eine Carbonylgruppe als reaktive Gruppe, welche mit den Verbindungen der Komponente B unter Ausbildung einer beide Komponenten verknüpfenden chemischen Bindung reagiert. Ferner sind erfindungsgemäß auch solche Verbindungen als Komponente A umfaßt, in denen die reaktive Carbonylgruppe derart derivatisiert bzw. maskiert ist, daß die Reaktivität des Kohlenstoffatoms der derivatisierten bzw. maskierten Carbonylgruppe gegenüber der Komponente B stets vorhanden ist. Diese Derivate sind bevorzugt Kondensationsverbindungen von reaktiven Carbonylverbindungen mit

- a) Aminen und deren Derivate unter Bildung von Iminen oder Oximen als Kondensationsverbindung
- b) von Alkoholen unter Bildung von Acetalen oder Ketalen als Kondensationsverbindung.

Die Komponente A wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-

Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon, 4-Aminoacetophenon, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Morpholinoacetophenon, 4-Piperidinoacetophenon, 4-Imidazolinoacetophenon, 2-Hydroxy-5-brom-acetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Aminobenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, 1-Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron, Vanillin, Coniferylaldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, 3-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2-Ethoxybenzaldehyd, 3-Ethoxybenzaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd, 3,5-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 2,6-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-2-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-3-hydroxy-benzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,5-

Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,6-  
 Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,5,6-  
 Trimethoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-  
 Hydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd,  
 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,6-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-  
 Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-  
 Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,6-  
 Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-  
 Trihydroxybenzaldehyd, 2,5,6-Trihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2-  
 methoxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-  
 Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-  
 Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-  
 Morpholinobenzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 2-  
 Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-1-  
 naphthaldehyd, 2,4-Dihydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-1-  
 naphthaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-1-  
 naphthaldehyd, 2,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 3,4-Dimethoxy-1-  
 naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd,  
 2-Methoxy-zimtaldehyd, 4-Methoxy-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-  
 zimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 4-Dimethyl-  
 aminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminoben-  
 zaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-zimtaldehyd,  
 4-Dibutylamino-benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-  
 methoxybenzaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, Piperonal, 2,3,6,7-  
 Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-  
 hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd,  
 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischers Aldehyd oder Tribasen  
 Aldehyd),  
 2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-alde-  
 hyd, 1-Acetylindol-3-aldehyd, 3-Acetylindol, 1-Methyl-3-acetylindol, 2-(1',3',3'-  
 Trimethyl-2-indolinylden)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-

acetylpyrrol, 4-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, Pyridoxal, Chinolin-3-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Antipyrin-4-aldehyd, Furfural, 5-Nitrofurfural, 2-Thenoyl-trifluor-aceton, Chromon-3-aldehyd, 3-(5'-Nitro-2'-furyl)-acrolein, 3-(2'-Furyl)-acrolein und Imidazol-2-aldehyd,

1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4'-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2'-Furoyl)-acetophenon, 2-(2'-Pyridoyl)-acetophenon und 2-(3'-Pyridoyl)-acetophenon,

Benzylidenaceton, 4-Hydroxybenzylidenaceton, 2-Hydroxybenzylidenaceton, 4-Methoxybenzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenaceton, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 3,4-Methylenedioxybenzylidenaceton, 4-Pyrrolidinobenzylidenaceton, 4-Piperidinobenzylidenaceton, 4-Morpholinobenzylidenaceton, 4-Diethylaminobenzylidenaceton, 3-Benzyliden-2,4-pentandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-2,4-pentandion, 2-Benzylidencyclohexanon, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclohexanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclohexanon, 2-Benzyliden-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-Benzylidencyclopentanon, 2'-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclopentanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclopentanon,

5-(4-Dimethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Diethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Methoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(2,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Piperidinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Morpholinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Pyrrolidinophenyl)penta-2,4-dienal,

6-(4-Dimethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Diethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Methoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(2,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-

on, 6-(4-Piperidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Morpholinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Pyrrolidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 5-(4-Dimethylamino-1-naphthyl)penta-3,5-dienal, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd, 4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-ethylchinolinium-, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium-, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-

ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2'-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-benzimidazolium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-imidazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-1-naphthyl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4'-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-benzolsulfonat, -p-toluolsulfonat, -methansulfonat, -perchlorat, -sulfat, -chlorid, -bromid, -iodid, -tetrachlorozinkat, -methylsulfat-, trifluormethansulfonat, -tetrafluoroborat,

Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methylchinisatin, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen.

Als CH-acide werden im allgemeinen solche Verbindungen angesehen, die ein an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom tragen, wobei aufgrund von Elektronen-ziehenden Substituenten eine Aktivierung der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt wird. Unter CH-acide Verbindungen fallen erfindungsgemäß auch Enamine, die durch alkalische Behandlung von quaternierten N-Heterozyklen mit einer in Konjugation zum quartären Stickstoff stehenden CH-aciden Alkylgruppe entstehen.

Die CH-aciden Verbindungen der Komponente B sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-

methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 2,3-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1,2-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylbarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, 2-Cumaranon, 5-Hydroxy-2-cumaranon, 6-Hydroxy-2-cumaranon, 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on, Indan-1,2-dion, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, Benzoylacetoneitril, 3-Dicyanmethylenindan-1-on, 2-Amino-4-imino-1,3-thiazolin-hydrochlorid, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2H-1,4-Benzoxazin-4H-3-on, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazoliumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazoliumiodid, 1-Ethyl-4-methyl-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-methylchinoliniumiodid, 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, und 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-p-toluolsulfonat.

Die weiteren bevorzugten Verbindungen der Komponente B sind dem Fachmann aus der Druckschrift WO-A1-99/18916 (Seiten 6 bis 9) bekannt, auf die hier ausdrücklich und vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Färbe- und Aufhellmittel können zusätzlich eine Peroxoverbindung enthalten. Die Auswahl dieser Peroxoverbindung unterliegt prinzipiell keinen Beschränkungen; übliche, dem Fachmann bekannte Peroxoverbindungen sind beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumperoxidphosphat, Percarbonate wie Magnesiumpercarbonat, Peroxide wie Bariumperoxid sowie Perborate, Harnstoffperoxid und Melaminperoxid. Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Peroxidisulfate, insbesondere Kombinationen aus mindestens zwei Peroxidisulfaten. Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Peroxidisulfat enthalten.

Die Peroxoverbindungen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 2-80 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5-50 Gew.-% enthalten.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Ein Einsatz bestimmter Metallionen oder -komplexe kann beispielsweise bevorzugt sein, um intensive Färbungen zu erhalten. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die zusätzlich Cu-, Fe-, Mn-, Ru-Ionen oder Komplexe dieser Ionen enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemäße Haarfärbe- und -aufhellungsmittel enthalten 0,0001 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Kupferchlorid ( $\text{CuCl}_2$ ), Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ), Eisen(II)sulfat, Mangan(II)sulfat, Mangan(II)chlorid, Kobalt(II)chlorid, Cersulfat, Cerchlorid, Vanadiumsulfat, Kaliumjodid, Natriumjodid, Lithiumchlorid, Kaliumdichromat, Magnesiumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Bariumnitrat, Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) und/oder Hydrochinon.

Als weiteren Bestandteil können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens eine Ammoniumverbindung aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat, Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumcarbamat in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels enthalten.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside

geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,

- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O-(Z)<sub>x</sub>. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest  $R^1$  enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^1$  enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^1$

- im wesentlichen aus  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, dass eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $\text{-COO}^{(-)}$ - oder  $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit

Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid<sup>®</sup> S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat<sup>®</sup>100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen

Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Ferner können die erfindungsgemäßen Färbemittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazolinium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,

- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,

- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
  - Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
  - Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
  - Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
  - Cholesterin,
  - Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
  - Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
  - Fettsäurealkanolamide,
  - Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
  - Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
  - Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
  - Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
  - Pigmente,
  - Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
  - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
  - Antioxidantien,
- enthalten

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten

einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Verbindungen gemäß Formel I bevorzugt in einem geeigneten wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch Tablettenförmige Formulierung zu integrieren.

Unter wäßrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wäßrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein nichtwässriges Lösungsmittel enthalten, wobei besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel das Lösungsmittel in einer Konzentration von 0,1 – 30 Gewichtsprozent, bevorzugt in einer Konzentration von 1 – 20 Gewichtsprozent, ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 2 – 10 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

In weiter bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln ist das Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Propylenglykol, n-Butylenglykol, Glycerin, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmono-n-butylether, Phenoxyethanol und Benzylalkohol sowie ihren Mischungen.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann durch geeignete Inhaltstoffe wie Acidifizierungsmittel oder Alkalisierungsmittel in einem weiten Bereich eingestellt werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Mittels 6 – 11, bevorzugt 7,5 – 10 und besonders bevorzugt 8 – 9 beträgt.

Eine oxidative Färbung der Fasern kann in Gegenwart von Oxidationsfarbstoffvorprodukten grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Dieser Aufhelleffekt kann unabhängig von der Färbemethode gewünscht sein. Die Gegenwart von Oxidationsfarbstoffvorprodukten ist demnach keine zwingende Voraussetzung für einen Einsatz von Oxidationsmitteln in den erfindungsgemäßen Mitteln. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage.

Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

Geeignete Metallionen sind beispielsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoffvorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder *in situ* geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

- Pyranose-Oxidase und z.B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

Bei einer Anwendung von Oxidationsmitteln wird das eigentliche Färbemittel zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitung des Oxidationsmittels mit der Zubereitung, enthaltend die Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls Farbstoffvorprodukte, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel

durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann ein erfindungsgemäßes Mittel gegebenenfalls mit zusätzlichen Farbstoffvorprodukten aber auch ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, in dem

- gewünschtenfalls ein Vorbehandlungsmittel M1 auf die Faser aufgebracht wird, dann
- ein Tönungs- oder Färbemittel M2 auf der Faser zur Anwendung kommt, wobei gewünschtenfalls dem Mittel M2 vor der Anwendung ein weiteres Mittel M3 zugegeben wird,
- dieses Färbemittel M2 nach einer Zeit von 5-30 Minuten von der Faser abgespült wird

- und nach der Behandlung gegebenenfalls ein Nachbehandlungsmittel M4 auf die Faser aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von einigen Minuten wieder abgespült wird, wobei mindestens eines der Mittel M2, M3 oder M4 mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel können demnach als Einkomponentenmittel (Tönungs- oder Färbemittel M2 bzw. Nachbehandlungsmittel M4), als Zweikomponenten Mittel (M2 + M3) oder als Dreikomponentenmittel (M2 + M3 + M4) formuliert und entsprechend angewendet werden. Eine Auftrennung in Mehrkomponentensysteme bietet sich insbesondere dort an, wo Inkompatibilitäten der Inhaltsstoffe zu erwarten oder zu befürchten sind; das einzusetzende Mittel wird bei solchen Systemen vom Verbraucher direkt vor der Anwendung durch Vermischen der Komponente hergestellt.

Enthält nur das Mittel M4 als Nachbehandlungsmittel mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid, so ist es bevorzugt, daß dieses Mittel gleichzeitig einen Alkalitätsgeber und Wasserstoffperoxid oder ein Wasserstoffperoxid-Addukt bzw. eine andere  $H_2O_2$ -Quelle enthält.

Ein Haarfärbe- und Aufhellungsverfahren, bei dem die Färbecreme und das Oxidationsmittel zunächst getrennt vorliegen, ist dabei bevorzugt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren, bei dem eine Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, und mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren dieser Art enthält die Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage bezogen auf ihr Gewicht 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.% und insbesondere 3 bis 6 Gew.% Wasserstoffperoxid, berechnet als 100%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Weiter bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dieser Art sind dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid im Gewichtsverhältnis 1:5 bis 10:1, vorzugsweise 1:2 bis 5:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1 zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Konzentration des Kohlensäuremonoesters und/oder des Kohlensäuremonoamids in der Anwendungsmischung 0,01 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Mischung, beträgt.

Alternativ oder in Ergänzung zum direktziehenden Farbstoff können auch Oxidationsfarbstoffvorprodukte in den im Verfahren eingesetzten Mitteln enthalten sein. Hier sind Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei denen die Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt und mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid im Gewichtsverhältnis 1:5 bis 10:1, vorzugsweise 1:2 bis 5:1 und insbesondere 1:2 bis 2:1 zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Konzentration des Kohlensäuremonoesters und/oder des Kohlensäuremonoamids in der Anwendungsmischung 0,01 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Mischung, beträgt.

Alternativ kann – wie vorstehend erwähnt – auch ein Dreikomponentensystem zur Anwendung gelangen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren, bei dem eine Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, und einem Mittel, enthaltend mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird.

Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Kohlensäuremonoestern und/oder Kohlensäuremonoamiden in Haarfärbemitteln zur Steigerung der Brillanz der Ausfärbungen.

Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen dieser erfindungsgemäßen Verwendung gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Kohlensäuremonoestern und/oder ein Kohlensäuremonoamiden in oxidationsfarbstoffhaltigen Haarfärbemitteln zur Beschleunigung der Oxidation der Farbstoffe bei Anwendung.

Auch bezüglich bevorzugter Ausführungsformen dieser erfindungsgemäßen Verwendung gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

## Beispiele:

Es wurden folgende Färbecremes hergestellt:

## Färbecreme 1

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| Octylstearat          | 25,0 Gew.-% |
| Paraffinöl            | 19,0 Gew.-% |
| Aerosil 200           | 4,0 Gew.-%  |
| Vaseline              | 15,0 Gew.-% |
| Dehydol® LS 3 *       | 10,0 Gew.-% |
| Foryl 100 **          | 10,0 Gew.-% |
| Na-tert-Butylcarbonat | 8,0 Gew.-%  |
| Xanthan Gum           | 3,0 Gew.-%  |
| EDTA-Dinatriumsalz    | 0,8 Gew.-%  |
| HC Blue 2             | 4,40 Gew.-% |
| HC Yellow 2           | 0,40 Gew.-% |
| HC Yellow 5           | 0,20 Gew.-% |
| Basic Yellow 87       | 0,10 Gew.-% |
| Violet 1-4 D          | 0,80 Gew.-% |
| Trinatriumphosphat    | 1,0 Gew.-%  |

\* C12-C14-Fettalkohol mit 3 Mol EO (INCI-Bezeichnung: Laureth-3)

\*\* INCI-Bezeichnung: Laureth-10

## Färbecreme 2

|                      |             |
|----------------------|-------------|
| Isopropylpalmitat    | 13,8 Gew.-% |
| Jojobaöl             | 4,3 Gew.-%  |
| Silikonöl DC 1401    | 4,3 Gew.-%  |
| Aerosil 200          | 5,7 Gew.-%  |
| Cutina® MD *         | 14,0 Gew.-% |
| Dehydol® LS 3 **     | 28,3 Gew.-% |
| Vaseline             | 14,0 Gew.-% |
| Trinatriumphosphat   | 1,0 Gew.-%  |
| Na-Methylcarbonat    | 6,0 Gew.-%  |
| Natrosol® 250 HR *** | 3,0 Gew.-%  |
| Polymer JR 30 M **** | 0,5 Gew.-%  |
| EDTA-Dinatriumsalz   | 0,8 Gew.-%  |
| Basic Orange 31      | 0,3 Gew.-%  |
| Basic Red 51         | 0,20 Gew.-% |
| Basic Yellow 87      | 0,10 Gew.-% |
| HC Red BN            | 1,2 Gew.-%  |
| Rodol 9R             | 0,8 Gew.-%  |
| Violet 1-4 D         | 1,2 Gew.-%  |
| HC Yellow 2          | 0,8 Gew.-%  |

\* Gemisch aus Mono- und Diglyceriden der Palmitin- und Stearinsäure (INCI-Bezeichnung Glyceryl Stearate)

\*\* C12-C14-Fettalkohol mit 3 Mol EO (INCI-Bezeichnung: Laureth-3)

\*\*\* Hydroxyethylcellulose (Hercules)

\*\*\*\* quaternierte Hydroxyethylcellulose (INCI – Bezeichnung: Polyquaternium-10) (UNION CARBIDE)

Die Rezepturen 1 und 2 wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 3 mit einer wasserstoffperoxidhaltigen Emulsion der folgenden Zusammensetzung vermischt:

|                               |               |
|-------------------------------|---------------|
| Fettalkoholgemisch C12-C18    | 5,0 Gew.-%    |
| Wasserstoffperoxidlösung, 50% | 16,0 Gew.-%   |
| Eumulgin B1 *                 | 0,4 Gew.-%    |
| Eumulgin B2 **                | 0,4 Gew.-%    |
| Aculyne 22 ***                | 0,5 Gew.-%    |
| Aculyne 33 ****               | 5,0 Gew.-%    |
| EDTA-Dinatriumsalz            | 0,5 Gew.-%    |
| Wasser                        | ad 100 Gew.-% |

\* Cetylstearylalkohol mit 12 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Cetareth-12)  
(Cognis Deutschland)

\*\* Cetylstearylalkohol mit 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Cetareth-20)  
(Cognis Deutschland)

\*\*\* Methacrylsäure(stearylalkohol-+ 20-EO-ester)-Acrylsäure-Copolymer  
(Rohm&Haas)

\*\*\*\* Säure-enthaltendes, vernetztes Acrylcopolymer (INCI-Bezeichnung:  
Acrylates Copolymer, ca. 28% Aktivsubstanz) (Rohm&Haas)

1,8 g der angemischten Färbecreme werden auf eine ca. 6 cm lange Strähne Menschenhaares (Kerling Euronaturhaar, blond) aufgetragen und dort 30 Minuten bei 30 °C belassen. Nach Beendigung der Einwirkzeit wird das Haar ausgespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Das Haar erhielt die in der Tabelle angegebenen Färbungen.

| Färbecreme | Färbung |
|------------|---------|
| 1          | Braun   |
| 2          | orange  |

Es wurden weitere Färbecremes auf Oxidationsfarbstoffbasis hergestellt:

Rezepturen 1-3

| Rohstoff                       | Rez. Nr. / Gew. % |      |      |
|--------------------------------|-------------------|------|------|
|                                | 1                 | 2    | 3    |
| Polymer JR 400                 | 3,0               | 3,0  | 3,0  |
| Glycerinmonostearat            | 10,0              | 10,0 | 10,0 |
| Geliderm 3000 P                | 2,0               | 2,0  | 2,0  |
| Cetiol 868                     | 20,0              | 20,0 | 20,0 |
| Paraffinöl                     | 10,0              | 10,0 | 10,0 |
| Dehydol LS 4                   | 18,1              | 26,1 | 17,5 |
| Aluminiumtristearat            | 2,0               | 2,0  | 2,0  |
| Magnesiumdistearat             | 1,0               | 1,0  | 1,0  |
| Calciumdistearat               | 1,0               | 1,0  | 1,0  |
| Ammoniumchlorid                | 2,0               | 2,0  | 2,0  |
| Natriummethylcarbonat          | 8,0               | 8,0  | 8,0  |
| Natriummetasilikat             | 3,0               | 3,0  | 3,0  |
| Natriumstearat                 | 2,0               | 2,0  | 2,0  |
| Aerosil 200                    | 3,0               | 3,0  | 3,0  |
| p-Phenylendiamindihydrochlorid |                   | 0,4  |      |
| p-Toluyldiaminsulfat           | 2,2               |      |      |

|                                                            |       |      |      |
|------------------------------------------------------------|-------|------|------|
| N,N-Bis-(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiaminsulfat           | 3,8   | 0,64 |      |
| 2-(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiaminsulfat                 |       | 1,36 | 3,32 |
| 4-Aminophenol                                              |       |      | 0,8  |
| 4-Amino-3-methylphenol                                     | 0,12  |      | 0,04 |
| Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)<br>methandihydrochlorid      |       |      | 0,40 |
| 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat                          | 4,0   |      | 4,40 |
| 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat                    |       |      | 0,60 |
| 4,5-Diamino-2-(2'-Hydroxyethyl) pyrazolsulfat              |       | 1,2  |      |
|                                                            |       |      |      |
| 2,4-Bis-(2'-Hydroxyethyl) amino]-6-methylanisol            | 0,40  | 0,20 | 1,0  |
| 2,6-Bis-[(2'-Hydroxyethyl)] amino-1-methylanisol           | 0,20  | 0,40 | 0,20 |
| Resorcin                                                   | 0,44  | 0,36 | 0,4  |
| 2-Methylresorcin                                           | 2,2   |      | 2,4  |
| 4-Chlorresorcin                                            |       |      | 0,12 |
|                                                            |       |      |      |
| 3-Aminophenol                                              | 0,24  |      | 0,02 |
|                                                            |       |      |      |
| 5-Amino-2-methylphenol                                     |       |      | 0,12 |
| 5-(2'-Hydroxyethyl) amino-2-methylphenol                   |       | 0,28 |      |
| 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol                             |       | 0,80 | 0,12 |
| 3-Amino-2,4-dichlorphenol                                  |       |      | 0,12 |
|                                                            |       |      |      |
| 2,4-Diaminophenoxyethanol-sulfat                           |       | 0,04 |      |
| 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl) anisolsulfat                   |       | 0,04 |      |
| 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)propan-<br>tetrahydrochlorid | 0,004 | 0,04 |      |
|                                                            |       |      |      |
| 2-Amino-3-hydroxypyridin                                   | 1,2   | 0,36 | 0,96 |
| 2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin                     | 0,004 |      |      |

|                                             |      |      |      |
|---------------------------------------------|------|------|------|
| 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin           |      |      | 0,40 |
| 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin            |      | 0,02 |      |
|                                             |      |      |      |
| 2,7-Dihydroxynaphthalin                     | 0,12 |      | 0,08 |
|                                             |      |      |      |
| 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on               |      |      | 0,04 |
| 2,6-Bis-[(2'-hydroxyethyl)amino]- toluol    |      | 0,4  |      |
|                                             |      |      |      |
| 5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid            |      | 0,20 |      |
|                                             |      |      |      |
| HC-Red 1                                    |      | 0,01 |      |
| 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure |      | 0,01 |      |

## Rezepturen 4-6

| Rohstoff                           | Rez. Nr. / % |      |      |
|------------------------------------|--------------|------|------|
|                                    | 4            | 5    | 6    |
| Gluadin AGP                        | 4,0          | 4,0  | 4,0  |
| Reisstärke                         | 54,0         | 54,1 | 54,2 |
| Phospholipin P                     | 3,0          | 3,0  | 3,0  |
| Guarkernmehl                       | 10,0         | 10,0 | 10,0 |
| Na.-tert.-Butylcarbonat            | 4,0          | 4,0  | 4,0  |
| Ammoniumsulfat                     | 2,0          | 2,0  | 2,0  |
| Arginin                            | 4,0          | 4,0  | 4,0  |
| Aerosil 200                        | 0,5          | 0,5  | 0,5  |
| Hydroxypropylguar-trimoniumchlorid | 10,0         | 10,0 | 10,0 |
| Diatomeenerde                      | 2,0          | 2,0  | 2,0  |
| EDTA                               | 0,5          | 0,5  | 0,5  |

|                                                        |      |      |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|
| Hydroxyethylcellulose                                  | 4,0  | 4,0  | 4,0  |
| Xanthangum                                             | 1,0  | 1,0  | 1,0  |
| p-Toluylendiaminsulfat                                 | 0,28 |      |      |
| 2-Amino-4-N-(2'-hydroxyethyl) anisolsulfat             | 0,05 |      |      |
| 5-Amino-2-methylphenol                                 | 0,31 |      | 0,14 |
| 2-(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat            | 0,21 |      |      |
| 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid |      | 0,43 |      |
| N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiaminsulfat       | 0,18 |      |      |
| 2,4-Dichlor-3-aminophenol                              |      | 0,18 | 0,18 |
| Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl) methan-dihydrochlorid    |      | 0,30 |      |
| 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl) + pyrazolsulfat        |      |      | 0,48 |

Die Rezepturen wurden im Gewichtsverhältnis 1:3 mit einer wasserstoffhaltigen Emulsion der folgenden Zusammensetzung gemischt:

|                              |               |
|------------------------------|---------------|
| Fettalkoholgemisch C12-C18   | 5,0 Gew.-%    |
| Wassertoffperoxidlösung, 50% | 16,0 Gew.-%   |
| Eumulgin B1 *                | 0,4 Gew.-%    |
| Eumulgin B2 **               | 0,4 Gew.-%    |
| Aculyne 22 ***               | 0,5 Gew.-%    |
| Aculyne 33 ****              | 5,0 Gew.-%    |
| EDTA-Dinatriumsalz           | 0,5 Gew.-%    |
| Wasser                       | ad 100 Gew.-% |

- \* Cetylstearylalkohol mit 12 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-12)  
(Cognis Deutschland)

- \*\* Cetylstearylalkohol mit 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20)  
(Cognis Deutschland)
- \*\*\* Methacrylsäure(stearylalkohol-+ 20-EO-ester)-Acrylsäure-Copolymer  
(Rohm&Haas)
- \*\*\*\* Säure-enthaltendes, vernetztes Acrylcopolymer (INCI-Bezeichnung:  
Acrylates Copolymer, ca. 28% Aktivsubstanz) (Rohm&Haas)

Es resultierten die folgenden Farbtöne:

| Rezeptur Nr. | Nuance      |
|--------------|-------------|
| 1            | dunkles Rot |
| 2            | violett     |
| 3            | rubin       |
| 4            | violett     |
| 5            | braun       |
| 6            | orangerot   |

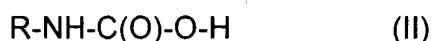
## Patentansprüche:

1. Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Kohlensäuremonoester der Formel (I)



enthält, in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (I) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Kohlensäuremonoamid der Formel (II)



enthält, in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte

- Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (II) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.
  6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es den Kohlensäuremonoester bzw. das Kohlensäuremonoamid in ganz oder teilweise neutralisierter Form, vorzugsweise in Form seines Alkalimetall-, Ammonium-, Erdalkalimetall- oder Aluminiumsalzes und insbesondere in Form seines Natriumsalzes, enthält.
  7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es den bzw. die Kohlensäuremonoester und/oder Kohlensäuremonoamide in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.%, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.% und insbesondere von 5 bis 12 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
  8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen direktziehenden Farbstoff aus der Gruppe der kationischen (basischen) Farbstoffe, vorzugsweise Basic Blue 6, C.I.-No. 51,175; Basic Blue 7, C.I.-No. 42,595; Basic Blue 9, C.I.-No. 52,015; Basic Blue 26, C.I.-No. 44,045; Basic Blue 41, C.I.-No. 11,154; Basic Blue 99, C.I.-No. 56,059; Basic Brown 4, C.I.-No. 21,010; Basic Brown 16, C.I.-No. 12,250; Basic Brown 17, C.I.-No. 12,251; Basic Green 1, C.I.-No. 42,040; Basic Orange 31; Basic Red 2, C.I.-No. 50,240; Basic Red 22, C.I.-No. 11,055; Basic Red 46; Basic Red 51; Basic Red 76, C.I.-No. 12,245; Basic Violet 1, C.I.-No. 42,535; Basic Violet 2; Basic Violet 3, C.I.-No. 42,555; Basic Violet 10, C.I.-No. 45,170; Basic Violet 14, C.I.-No. 42,510; Basic Yellow 57, C.I.-No. 12,719; Basic Yellow 87 und/oder der anionischen

(sauren) Farbstoffe, und/oder der nichtionischen Farbstoffe, vorzugsweise Acid Black 1, C.I.-No. 20,470; Acid Black 52; Acid Blue 7; Acid Blue 9, C.I.-No. 42,090; Acid Blue 74, C.I.-No. 73,015, Acid Red 18, C.I.-No. 16,255; Acid Red 23; Acid Red 27, C.I.-No. 16,185; Acid Red 33; Acid Red 52; Acid Red 87, C.I.-No. 45,380; Acid Red 92, C.I.-No. 45,410; Acid Orange 3; Acid Orange 7; Acid Violet 43, C.I.-No. 60,730; Acid Yellow 1, C.I.-No. 10,316; Acid Yellow 10; Acid Yellow 23, C.I.-No. 19,140; Acid Yellow 3, C.I.-No. 47,005; Acid Yellow 36; D& C Brown No. 1, C.I.-No. 20,170 (Acid Orange 24); D&C Green No. 5, C.I.-No. 61,570 (Acid Green G); D&C Orange No. 4, C.I.-No. 15,510 (Acid Orange II); D&C Orange No. 10, C. I.-No. 45,425 : 1 (Solvent Red 73); D&C Orange No. 11, C.I.-No. 45,425 (Acid Red 95); D&C Red No. 21, C.I.-No. 45,380 : 2 (Solvent Red 43); D&C Red No. 27, C.I.-No. 45,410 : 1 (Solvent Red 48); D&C Red No. 33, C.I.-No. 17,200 (Acid Red 2A, Acid Red B); D&C Yellow No. 7, C. I.-No. 45,350 : 1 (Solvent Yellow 94); D&C Yellow No. 8, C.I.-No. 45,350 (Acid Yellow 73); FD& C Red No. 4, C.I.-No. 14,700 (Food Red 4); FD&C Yellow No. 6, C.I.-No. 15,985 (Food Yellow 3); Food Green 3; Pigment Red 57-1; Disperse Black 9; Disperse Blue 1; Disperse Blue 3; Disperse Violet 1; Disperse Violet 4; HC Orange 1; HC Red 1; HC Red 3; HC Red 13; HC Yellow 2; HC Yellow 4; Na-Pikramat; 1,4-Bis-(2'-hydroxyethyl)amino- 2-nitro-p-phenylendiamin; HC Yellow 5; HC Blue 2; HC Blue 12; 4-Amino-3-nitrophenol; HC Yellow 6; HC Yellow 12; 2-Nitro-1-(2'-hydroxyethyl)amino-4-methylbenzol; 2-Nitro-4-amino-diphenylamin-2-carbonsäure; 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol; HC Red BN; 6-Nitro-1,2,3,4-tetranitrochinoxalin; o-Nitro-p-phenylendiamin; p-Nitro-m-phenylendiamin; HC Red B 54; HC Red 10; HC Red 11; HC Red 13; 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-1-hydroxy-4,6-dinitrobenzol; 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure; 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol; 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon; 1-Propen-(4-amino-2-nitrophenyl)amin; Isatin; N-methyylisatin; HC Violet 1; HC Violet 2; 4-Nitrophenyl-aminoethylharnstoff in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%,

insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es besonders bevorzugt mindestens einen Direktzieher, ausgewählt aus Basic Blue 7, Basic Blue 99, Basic Violet 14, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Orange 31, Basic Red 46, Basic Red 51, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Yellow 87, Acid Black 1, Acid Blue 7, Acid Violet 43, Acid Red 23, Acid Red 52, Acid Orange 7, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 36, Food Green 3, Pigment Red 57-1, Disperse Black 9, Disperse Blue 1, Disperse Blue 3, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, HC Orange 1, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Yellow 2, HC Yellow 4, Na-Pikramat, 1,4-Bis-(2'-hydroxyethyl)amino-2-nitro- p-phenylendiamin, HC Yellow 5, HC Blue 2, HC Blue 12, 4-Amino-3-nitrophenol, HC Yellow 6, HC Yellow 12, 2-Nitro-1-(2'-hydroxyethyl)amino-4-methylbenzol, 2-Nitro-4-amino-diphenylamin-2-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Red BN; 6-Nitro-1,2,3,4-tetranitrochinoxalin, o-Nitro-p-phenylendiamin, p-Nitro-m-phenylendiamin, HC Red B 54, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-1-hydroxy-4,6-dinitrobenzol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, 1-Propen-(4-amino-2-nitrophenyl)amin, Isatin, N-Methylisatin, HC Violet 1, HC Violet 2, 4-Nitrophenyl-aminoethylharnstoff in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Farbstoffvorläufer aus den Gruppen der aromatischen und heteroaromatischen Diamine, Aminophenole, Naphthole, Polyphenole CH-aciden Kupplerkomponenten und ihrer Derivate in Mengen von 0,01 bis

25 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 – 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein Peroxodisulfat enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 – 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Cu, Fe, Mn-Ionen oder Komplexe dieser Ionen enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 – 12, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein nichtwässriges Lösungsmittel enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 – 13, dadurch gekennzeichnet, dass es das Lösungsmittel in einer Konzentration von 0,1 – 30 Gewichtsprozent, bevorzugt in einer Konzentration von 1 – 20 Gewichtsprozent, ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 2 – 10 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Propylenglykol, n-Butylenglykol, Glycerin, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmono-n-butylether, Phenoxyethanol und Benzylalkohol sowie deren Mischungen.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 – 15, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Mittels 6 – 11, bevorzugt 7,5 – 10 und besonders bevorzugt 8 – 9 beträgt.
17. Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung auf wässriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend

mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, und mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage bezogen auf ihr Gewicht 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.% und insbesondere 3 bis 6 Gew.% Wasserstoffperoxid, berechnet als 100%iges  $H_2O_2$ , enthält.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid im Gewichtsverhältnis 1:5 bis 10:1, vorzugsweise 1:2 bis 5:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1 zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Konzentration des Kohlensäuremonoesters und/oder des Kohlensäuremonoamids in der Anwendungsmischung 0,01 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Mischung, beträgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt und mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid im Gewichtsverhältnis 1:5 bis 10:1, vorzugsweise 1:2 bis 5:1 und insbesondere 1:2 bis 2:1 zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Konzentration des Kohlensäuremonoesters und/oder des

Kohlensäuremonoamids in der Anwendungsmischung 0,01 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Mischung, beträgt.

21. Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung auf wäßriger Grundlage, enthaltend Wasserstoffperoxid, mit einem Mittel enthaltend mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, und einem Mittel, enthaltend mindestens einen Kohlensäuremonoester und/oder ein Kohlensäuremonoamid zu einer homogenen Zusammensetzung vermischt, und diese auf das Haar aufgebracht wird.
22. Verwendung von Kohlensäuremonoestern und/oder Kohlensäuremonoamiden in Haarfärbemitteln zur Steigerung der Brillanz der Ausfärbungen.
23. Verwendung von Kohlensäuremonoestern und/oder ein Kohlensäuremonoamiden in oxidationsfarbstoffhaltigen Haarfärbemitteln zur Beschleunigung der Oxidation der Farbstoffe bei Anwendung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/005144

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 A61K7/135                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 A61K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No.                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | DE 43 31 136 C1 (GOLDWELL AG, 64297 DARMSTADT, DE) 25 August 1994 (1994-08-25) cited in the application claims; examples<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1-23                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 00/30596 A (HANS SCHWARZKOPF GMBH ET AL.) 2 June 2000 (2000-06-02) page 5, paragraph 3 - page 16; claims<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1-23                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>* Special categories of cited documents :</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">           *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>           *E* earlier document but published on or after the international filing date<br/>           *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/>           *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>           *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">           *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/>           *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/>           *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br/>           *&amp;* document member of the same patent family         </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                | *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>*&* document member of the same patent family |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>*&* document member of the same patent family |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">22 August 2005</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">29/08/2005</div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">Boeker, R</div>                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005144

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 4331136                                | C1 | 25-08-1994          | AT 134868 T                | 15-03-1996          |
|                                           |    |                     | DE 59400147 D1             | 11-04-1996          |
|                                           |    |                     | EP 0642783 A1              | 15-03-1995          |
|                                           |    |                     | JP 3662278 B2              | 22-06-2005          |
|                                           |    |                     | JP 7149618 A               | 13-06-1995          |
|                                           |    |                     | JP 2004059592 A            | 26-02-2004          |
|                                           |    |                     | US 5525123 A               | 11-06-1996          |
| WO 0030596                                | A  | 02-06-2000          | DE 19853653 A1             | 25-05-2000          |
|                                           |    |                     | AT 294562 T                | 15-05-2005          |
|                                           |    |                     | AU 1382300 A               | 13-06-2000          |
|                                           |    |                     | DE 59912025 D1             | 09-06-2005          |
|                                           |    |                     | WO 0030596 A1              | 02-06-2000          |
|                                           |    |                     | EP 1131043 A1              | 12-09-2001          |
|                                           |    |                     | JP 2002530311 T            | 17-09-2002          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/005144

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/135

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                     | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | DE 43 31 136 C1 (GOLDWELL AG, 64297 DARMSTADT, DE)<br>25. August 1994 (1994-08-25)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche; Beispiele | 1-23               |
| A          | WO 00/30596 A (HANS SCHWARZKOPF GMBH ET AL.) 2. Juni 2000 (2000-06-02)<br>Seite 5, Absatz 3 - Seite 16; Ansprüche                      | 1-23               |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005144

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 4331136 C1                                      | 25-08-1994                    | AT 134868 T                       | 15-03-1996                    |
|                                                    |                               | DE 59400147 D1                    | 11-04-1996                    |
|                                                    |                               | EP 0642783 A1                     | 15-03-1995                    |
|                                                    |                               | JP 3662278 B2                     | 22-06-2005                    |
|                                                    |                               | JP 7149618 A                      | 13-06-1995                    |
|                                                    |                               | JP 2004059592 A                   | 26-02-2004                    |
|                                                    |                               | US 5525123 A                      | 11-06-1996                    |
| WO 0030596 A                                       | 02-06-2000                    | DE 19853653 A1                    | 25-05-2000                    |
|                                                    |                               | AT 294562 T                       | 15-05-2005                    |
|                                                    |                               | AU 1382300 A                      | 13-06-2000                    |
|                                                    |                               | DE 59912025 D1                    | 09-06-2005                    |
|                                                    |                               | WO 0030596 A1                     | 02-06-2000                    |
|                                                    |                               | EP 1131043 A1                     | 12-09-2001                    |
|                                                    |                               | JP 2002530311 T                   | 17-09-2002                    |